

# LC 15 : Solvants

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

## Introduction

Niveau : CPGE

Pré-requis :

- Interactions intermoléculaires (Van der Waals, liaison hydrogène)
- Moment dipolaire
- Loi de Coulomb
- Constante d'équilibre
- Solubilité
- Cinétique chimique, Beer-Lambert
- Spectrophotométrie UV-visible
- Extraction liquide-liquide

[CO<sub>2</sub> SUPERCRITIQUE PAGE 27 DU SCHOTT]

[CHAPITRE 8 DU SCHOTT PARTIE III]

Décaféination par extraction par un solvant organique

Une grande partie des réactions chimiques ont lieu dans un milieu donné que l'on appelle solvant lorsque celui-ci est liquide.

**Définition :** Un solvant est une substance qui permet de diluer, dissoudre, ou extraire des espèces sans les modifier ni se modifier lui-même. Il est majoritaire en solution.

L'un des solvant le plus commun est l'eau qui permet de dissoudre un grand nombre d'espèces et d'étudier leurs propriétés en solution aqueuse. Bien sûr, ce n'est pas le seul, il existe différents solvants dont la capacité à dissoudre des espèces dépend des espèces considérées, appelées solutés. Comment choisir un solvant en fonction de l'application recherchée ? On va commencer par voir quelles sont les propriétés qui nous permettent de classer les solvants.

# 1 Propriétés des solvants

3 étapes dans le processus de solubilisation : ionisation, dissociation, solvatation. A chaque étape des caractéristiques différentes de la molécule du solvant vont être mises en jeu.

## 1.1 Polarité et pouvoir ionisant

Un solvant est dit polaire si son moment dipolaire est non nul et apolaire sinon.

Remarque : Cette condition stricte est à nuancer : le  $\mu = 0$  n'est pas vraiment réalisable. Critère quantitatif sur une liaison covalente sur la différence d'électronégativité entre les deux atomes engagés plus petite ou plus grande que 0,4.

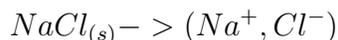
*Exemple sur slide.*

Ce premier critère intervient dans le pouvoir ionisant qui concerne les composés ioniques :

Pouvoir ionisant : Capacité d'un solvant à ioniser une paire d'ions.

La polarité augmente le pouvoir ionisant du solvant.

Exemple de la ionisation du sel :



Moments dipolaires peuvent être de différentes natures (permanent, induit, instantané). Apparition d'interactions intermolécules de différents types (Van der Waals) qui vont ensuite conditionner la suite du processus.

## 1.2 Dissociation, pouvoir dissociant

Lorsqu'on s'intéresse à la mise en solution de composés ioniques par exemple la permittivité relative du solvant joue un rôle primordial : deux charges de signe opposée sont en interaction mutuelle chacune subissant une force d'attraction coulombienne inversement proportionnelle à  $\epsilon_r$ . Plus  $\epsilon_r$  est grande plus les charges sont écartées et moins elles se "voient". On dit alors que le solvant est dispersant. Les solvants polaires et dispersants solvatent bien les espèces chargées.

Pouvoir dispersant : capacité d'un solvant à dissocier une paire d'ions. Il augmente avec  $\epsilon_r$

Exemple : toujours celui du sel : les ions de signe opposés sont séparés et éloignés les uns des autres. Dans l'eau l'attraction entre les cations et anions est 80 fois moins importante que dans l'air.

## 1.3 Solvatation, pouvoir stabilisant

Solvatation : le solvant s'organise autour du soluté en formant des interactions (Van der Waals ou liaisons hydrogène).

La polarité entre en jeu bien sûr puisqu'elle caractérise le type d'interactions de VdW qui vont être mises en jeu, mais on a aussi un nouveau critère :

**Proticité : aptitude à être donneur de liaison hydrogène. Un solvant est dit protique si il possède des protons H susceptibles de former des liaisons hydrogène.**

Cela concerne des molécules de solvant possédant au moins un atome d'hydrogène fortement électropositif. Par conséquent ce type de solvant apportera une bonne solvation des anions tandis que les solvants aprotiques et polaires conduiront à une bonne solvation des cations grâce à la présence d'au moins un doublet non liant (ex : DMF ou acétone).

*Schéma illustrant la cohésion de l'eau par liaisons H. Exemple du NaCl sur slide*  
Molécule de sucre (sacharose) présente une grande quantité de sites potentiels pour la création de nombreuses liaisons hydrogène. Si elle est placée en solution aqueuse, de nombreuses interactions stabilisantes s'établiront et assureront une très bonne solubilité de cette molécule.

Tableau récapitulatif du classement des solvants : on prends en compte :

- La polarité
- La proticité
- La permittivité diélectrique

## 2 Influence d'un solvant sur la solubilité

A partir de toutes les caractéristiques que l'on vient de voir on va essayer de caractériser quantitativement l'influence d'un solvant sur la solubilité d'une espèce.

### 2.1 Solubilité d'une espèce dans un solvant

*Rappels sur slide* La solubilité d'un soluté est définie comme la quantité maximale de ce soluté que l'on peut dissoudre dans 1L de solvant à une température donnée. Exprimée en  $g/L$  ou  $mol/L$ .

Considérons la mise en solution d'un soluté A (minoritaire) dans un solvant S (majoritaire). La solubilité de A dans S dépend de l'établissement d'interactions entre soluté et solvant (A-S) au moins aussi fortes que celles existant au sein du solvant (S-S) ou entre molécules de solutés (A-A). En d'autres termes : aspect microscopique, un soluté va bien pouvoir s'insérer dans la matrice du solvant si il forme avec lui des interactions microscopiques à celles solvant-solvant car alors la cohésion de l'ensemble sera

peu modifiée.

Ce qu'on peut en conclure c'est la règle empirique du qui se ressemble s'assemble : Un composé sera mieux solubilisé par un solvant avec lequel les interactions solvant-soluté sont du même type que les interactions solvant-solvant.

### CCM

#### Matériel

- Ethylbenzène
- Acétophénone
- Alcool benzylique
- Acétone
- Ether de pétrole
- Acétate d'éthyle
- Matériel usuel pour CCM

#### Protocole

La CCM : ethyle benzène (apolaire aprotique, s'évapore, il faut donc bien le concentrer et le déposer en dernier, juste avant d'insérer la plaque), acétophénone polaire aprotique (pas l'aldéhyde car il s'oxyde trop facilement en acide carboxylique, ça fait 2 taches sur la CCM), et alcool benzylique polaire protique. Ces trois produits sont dilués dans l'acétone (car est bien miscible avec tout, et très volatile), 3 gouttes du produit à la pipette pasteur pour 1/2 pilulier d'acétone environ. L'éluant c'est 8:2 en volume de ether de pétrole:éthanoate d'ethyle (aussi appelé acétate d'éthyle). En préparer uniquement 10mL à l'éprouvette, c'est le bon volume pour faire moins d'1cm dans les pots a confiture. Laisser l'éluant + filtre dans le pot fermé pour que les vapeurs saturant. Puis insérer la plaque avec une pince, bien droite, sans faire de remous, et refermer. On oublie pas de faire un co-dépot, c'est cool. Visible en UV 230nm environ.

### Principe de la CCM, rappels

Basée sur la différence d'affinité des substances à analyser vis à vis d'une phase stationnaire et d'une phase mobile :

- La plaque est recouverte de silice, solide. Des constituants, gazeux ou liquides, vont s'adsorber, c'est à dire se fixer à la surface de la plaque (attention à ne pas confondre avec l'absorption ou il y a interpénétration) en établissant différents types de liaisons intermoléculaires (liaisons H, van-der-waals).
- La phase mobile est un solvant ou un mélange de solvants appelée éluant qui va migrer le long de la plaque par capillarité.

On dépose les espèces sur la phase stationnaire et elles vont migré par capillarité à une vitesse qui va dépendre des interactions qu'elles créent avec la phase mobile et avec la phase stationnaire : les composés les plus polaires migrent le moins vite car ils font le plus d'interaction avec la silice de la plaque par exemple.

## 2.2 Solubilité d'un solide ionique

Dans l'eau les solides ioniques peuvent se dissocier en leurs ions constitutifs. Prenons l'exemple de la mise en solution dans l'eau du chlorure de sodium  $\text{NaCl(s)}$

Plusieurs étapes (*Sur slide*):

- Déjà ionisation due à la polarité de l'eau.
- Le pouvoir dispersant de l'eau permet de séparer les ions (écrantés les uns des autres). C'est la permittivité relative  $\epsilon_r$  du solvant qui intervient dans cette étape.
- Hydratation : les molécules d'eau s'organisent autour de chaque ion en orientant son moment dipolaire (pôle négatif vers les cations et pôle positif vers les anions). Chaque ion se retrouve hydraté c'est à dire solvaté par des molécules d'eau.

### Solubilité de NaCl dans différents solvants

[ FLORILÈGE DE CHIMIE PRATIQUE : SOLUBILITÉ DE NaCl DANS DIFFÉRENTS SOLVANTS CHAPITRE V.I]

Objectif : Etudier la solubilité de NaCl dans l'eau et dans l'éthanol en utilisant le dosage des ions chlorure par les ions argent (I).

#### Matériel :

- NaCl
- Ethanol absolu
- $AgNO_3$  ou bien solution aqueuse déjà préparées, une à 0,1 mol/L et l'autre à 0,02 mol/L (ce serait mieux si on avait une solution de 1 mol/L mais apparemment ça coûte très cher donc ils ne nous la donneraient pas...)
- Voltmètre et 2 électrode d'argent + électrode de référence. (ATTENTION: si j'utilises une Ag/AgCl comme référence il faut une garde.)

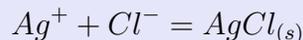
### Protocole :

- On mélange 10g de NaCl dans 25 mL d'eau (bêcher 1) et 10g de NaCl dans 25 mL d'éthanol (bêcher 2) et on met sous agitation pendant 40 minutes (faire autre chose pendant ce temps là...)
- On filtre chaque mélange séparément et on note la température de chaque filtrat.
- Ensuite on dose chacun des filtrat comme suit : on prélève quelques mL du filtrat (0,5 mL d'eau et 2 mL d'éthanol saturé en NaCl) et on les place dans un bêcher de 150 mL auquel on ajoute de l'eau distillée et un barreau et on trace la différence de potentiel en fonction du volume versé. On utilise une électrode d'argent comme électrode de travail et pour la référence bien prendre garde à mettre une garde (lol) remplie de  $KNO_3$  saturé si on utilise une Ag/AgCl. On titre l'eau avec la solution à 0,1 mol/L et l'équivalence est attendue à 30 mL environ. Pour l'éthanol on titre par la solution à 0,02 mol/L et l'équivalence est attendue à 8,5 mL environ.
- On en déduit la concentration des ions  $Cl^-$  dans chaque filtrat et la solubilité  $s$  de NaCl dans chaque solvant.

### Exploitation :

La solubilité  $s$  d'un solide dans un solvant est la quantité maximale de solide que l'on peut dissoudre dans 1L de solvant à la température  $T$ . La solution est dite saturée en solide lorsque le solide ne se dissout plus.

Equation bilan de la réaction de dosage, avec une constante d'équilibre  $K=10^{9,8}$ :



A l'équivalence on a :

$$n_{AgNO_3} = C_{AgNO_3}V_{eq} = C_{NaCl}V_i$$

D'où la valeur de  $C_{NaCl}$  qui correspond directement à la solubilité du sel dans le solvant considéré. On devrait obtenir en OG  $5,75\text{mol/L}$  dans l'eau à 27 degrés et  $0,01\text{mol/L}$  dans l'éthanol à la même température.

Bien insister sur la prise de valeur de la température car la solubilité dépend fortement de la température.

### Interprétation

Beaucoup plus grande solubilité dans l'eau que dans l'éthanol, pourtant polaires et protiques tous les deux, même OG de moment dipolaire... Différence de permittivité diélectrique !!!

## 2.3 Solubilité d'un solide moléculaire

*Si tu parles de ça va relire un peu des choses sur la LC14 pour des questions de Bio...*

On peut utiliser l'exemple de la structure des membranes lipidiques ou bien le saccharose.

[ACTIVITÉ DOCUMENTAIRE : STRUCTURE DES MEMBRANES LIPIDIQUES P.242 DU SCHOTT]

Schéma d'un liposome, vésicule artificielle qui mime une cellule. Membrane constituée d'une bicouche lipidique, formée par association de phospholipides.

Structure d'un phospholipide sur slide.

Tête du phospholipide hydrophile car comporte des liaisons polaires et des groupements chargés et protiques susceptibles d'établir des interactions avec les molécules d'eau (Van der Waals et liaison H). Partie du bas : constituée de deux longues chaînes carbonées (apolaires et aprotiques) pour lesquelles l'eau a peu d'affinité : partie hydrophobe.

Les phospholipides s'organisent pour que les têtes soient en contact avec les molécules d'eau internes et externes. Les chaînes carbonées se situent donc dans la bicouche sans interaction avec les molécules d'eau. Les chaînes carbonées étant apolaires et aprotiques leur cohésion est assurée par interaction de VdW de type London.

*Rq intéressante (pas à dire dans la leçon) : Certaines molécules utilisées en chimiothérapie telles que la doxorubicine sont encapsulées dans la cavité interne d'un liposome, ce qui est possible car elle possède des groupements polaires et protiques. Puis en faisant diminuer le pH dans le corps les fonctions hydrophiles du phospholipide orientées vers l'extérieur du liposome sont protonées ce qui le déstabilise car modifie son rayon de courbure donc sa structure est altérée voire rompue : il peut libérer son contenu vers sa cible thérapeutique.*

## 3 Utilisation des solvants en chimie expérimentale

### 3.1 Extraction liquide-liquide du diiode

Si on cherche à appliquer à nouveau la règle empirique : on devrait obtenir que le diiode est peu soluble dans l'eau mais très soluble dans le cyclohexane : le diiode est apolaire donc ne peut engager de liaison hydrogène avec l'eau, par contre le cyclohexane est également apolaire et aprotique ce qui lui confère une affinité pour le diiode car même type d'interactions. On va essayer de vérifier ça expérimentalement et de le quantifier. (Schémas sur slide pour visualiser tout le monde)

Détermination de la constante de partage du diiode entre deux solvants  
[ FLORILÈGE DE CHIMIE PRATIQUE : DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE  
DE PARTAGE DU DIIODE ENTRE DEUX SOLVANTS CHAPITRE IV.6]

Matériel

- 

Protocole

- On commence par préparer les solutions comme suit (c'est mieux de préparer la solution titrante soi même pour minimiser les incertitudes sur sa concentration)
  - Dissoudre 0,2g de diiode dans une fiole jaugée de 100mL avec du cyclohexane. Attention à bien être sous hotte, porter des lunettes et des gants. Le diiode se dissout très mal dans le cyclohexane. Dissoudre le solide petit à petit dans un bécher à part en agitant fortement. Ça prends un petit peu de temps, pendant ce temps là préparer le reste.
  - Dissoudre 0,375 g de thiosulfate dans 250 mL : solution aqueuse de thiosulfate de sodium à  $1,5 \cdot 10^{-2} mol/L$
  - Dissoudre 6,7g d'iodure de potassium dans une fiole de 20 mL : Solution aqueuse de KI à  $2 mol/L$
- Dans des erlenmeyers de 250 mL numérotés préparer les 3 mélanges suivants : attention surtout à bien les boucher avec des bouchons hermétiques pour que le cyclohexane ne s'évapore pas...
  - 1 : 20mL de  $I_2$  dans le cyclo + 200 mL d'eau
  - 2 : 15 mL de  $I_2$  dans le cyclo + 5 mL de cyclo pur + 200 mL d'eau
  - 3 : 10 mL de  $I_2$  dans le cyclo + 10 mL de cyclo pur + 200 mL d'eau

Laisser tout cela réagir avec des agitateurs magnétiques et des bouchons puis transvaser dans des ampoules à décanter et laisser décanter pendant 15 minutes

- Prélever 5 mL de la phase organique, ajouter 2 mL de solution aqueuse de KI pour provoquer une extraction complète du diiode puis doser par la solution de thiosulfate.
- Phase aqueuse dans un bécher. Prélever 50 mL, et les doser par la solution de thiosulfate à  $10^{-2} mol/L$  et noter les 3 volumes équivalents. Utiliser du thiodène pour repérer à la goutte près l'équivalence.

Exploitation :

Pour chaque erlen on calcule la constante de partage à partir des concentration en diiode dans la phase aqueuse et dans la phase orga.

$$K_p = \frac{[I_{2(org)}]}{[I_{2(aq)}]}$$

On en déduit que le cyclohexane solvate beaucoup mieux le diiode que l'eau : choix judicieux de solvant pour l'extraction liquide-liquide du diiode.

Conclusion : Utilisation en chimie organique pour séparer différents constituants d'un mélange à l'issu d'une synthèse.



## 3.2 Influence sur la Cinétique

### Solvolyse du chlorure de tertiobutyle

#### Matériel

- Conductimètre
- Acétone
- Eau distillée
- Chlorure de tertiobutyle

#### Protocoles

- Préparer un bécher de 100 mL et y mettre 25 mL d'eau
- Dans un autre bécher de 50 mL préparer une solution en dissolvant 1 mL de chlorure de tertiobutyle dans 31,5mL d'acétone (25g)
- Mettre les deux béchers dans un bain thermostaté à n'importe quelle température (on s'en fiche l'idée c'est juste qu'elle soit constante)
- Plonger la cellule conductimétrique dans l'eau et dès que tout est prêt et thermalisé, verser le bécher de chlorure de tertiobutyle dans le bécher d'eau et déclencher le chronomètre
- Relever la conductivité régulièrement pendant 30 minutes
- Agiter régulièrement avec une baguette en verre parce que la solution ne doit pas être agitée pendant les mesures conductimétriques
- Faire la même chose en utilisant 20g d'eau et 30g d'acétone !

Résultats et interprétation Déjà la conductivité s'écrit  $\sigma = \lambda_{H^+}[H^+] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-]$ . En notant  $a$  la concentration initiale en chlorure de tertiobutyle et  $a-x$  la concentration à l'instant  $t$  on peut réécrire  $\sigma = (\lambda_H + \lambda_{Cl})x$

Hypothèse d'une loi de vitesse du premier ordre, avec  $k$  la constante de vitesse :

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt$$

On connaît  $x(t)$  à partir de la conductivité donc en traçant ce truc au dessus en fonction de  $t$  on obtient la constante de réaction.

On fait cela pour les deux mélanges eau-acétone et on obtient des constantes différentes. En effet le pouvoir ionisant et surtout dissociant décroît avec  $r$  donc pour différents mélanges eau-acétone,  $k$  décroît lorsque le solvant est enrichi en acétone.

Attention aux conversion, tout mettre en m,  $m^2$  et  $m^3$  au cas où !  $C_0 = 180 \text{ mol/m}^3$

## Solvolyse du chlorure de tertiobutyle

Tableau d'avancement sur slide

Hypothèse : Réaction d'ordre 1

$$\ln \frac{C_0}{C_0 - x} = kt$$

Pour un mélange eau-acétone 20-30 :  $k =$

Pour un mélange eau-acétone 25-25 :  $k =$

*Sur slide : permittivité relative en fonction des proportions du mélange*

**Conclusion :** Le choix du solvant influe sur la cinétique d'une réaction

## 4 Remarques, questions

Cinétique de la décoloration du 6-NO<sub>2</sub>-PIBS

Solvant influe sur la cinétique de décoloration

Regarder les BUP correspondant pour se préparer aux questions

Le photochromisme est un phénomène apparaissant lorsqu'il y a transformation réversible entre deux états A et B d'une espèce chimique ayant des spectres d'absorption différents, le passage entre les deux états devant résulter dans au moins un des sens de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique UV visible ou IR.

On réalise un suivi cinétique de la réaction de retour de l'isomère MC à l'isomère N dans différents solvants. Deux solvants utilisés : toluène et acétate d'éthyle. On mesure l'absorbance en fonction du temps de chaque solution pour  $\lambda = 555nm$  (prendre des spectres en préparation et les mettre sur diapo)

On observe que la réaction de retour thermique a lieu plus rapidement dans le toluène que dans l'AcOEt. Pour le traitement on suppose qu'on a une cinétique d'ordre 1 et on trace le  $\ln$  de l'absorbance en fonction du temps. La pente de la droite obtenue donne directement la constante cinétique.

Interprétation :

Conclusion : pour modifier la cinétique d'une réaction chimique, l'accélérer ou la ralentir, il faut faire un choix sur le solvant à utiliser.

### 4.1 Questions

- Caractère protique et acidité du proton ? Pas toujours lié par exemple diméthylformamide protique alors que le H n'est pas acide
- Attention éthanol et cyclohexane miscibles alors qu'ils ont des propriétés différentes, donc modérer les propos
- Utiliser un erlenmeyer pour prélever une phase suite à une extraction

- Couleur de  $I_2$  dans le cyclohexane : London stabilisant l'ensemble, dans l'eau : complexe coloré
- Pourquoi acidifier la solution avant titrage ? Pour que  $I_2$  ne se dismute pas cf diagramme E-pH
- Exemple pour les aspects cinétiques : solvolysse du chlorure de tertio-butyle
- Exemple pour la chimie verte : réaction triazol + alcyne